



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 05 186 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 B 67/04
C 09 B 3/18
C 09 B 3/16

⑲ Aktenzeichen: 100 05 186.3
⑳ Anmeldetag: 5. 2. 2000
㉑ Offenlegungstag: 9. 8. 2001

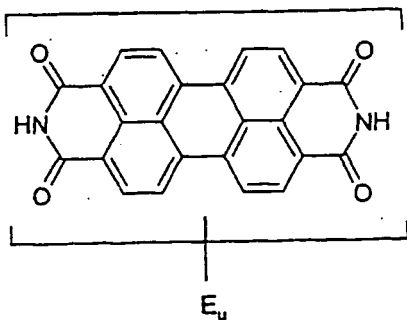
DE 100 05 186 A 1

㉒ Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

㉓ Erfinder:
Weber, Joachim, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Wilker,
Gerhard, Dipl.-Ing., 64546 Mörfelden-Walldorf, DE;
Urban, Manfred, Dipl.-Ing., 65205 Wiesbaden, DE;
Böhmer, Martin, Dipl.-Ing., 61267 Neu-Anspach, DE;
Dietz, Erwin, Dr., 61462 Königstein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid in transparenter Pigmentform
⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung transparenter Perylimid-Pigmente der Formel (I)

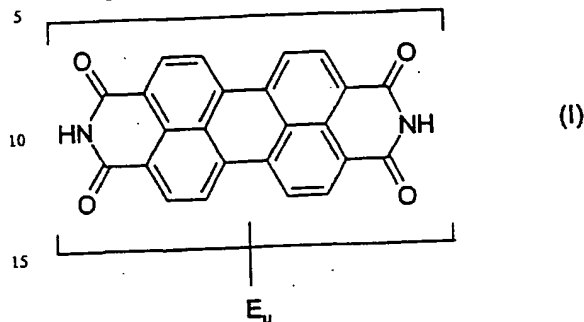


BEST AVAILABLE COPY

DE 100 05 186 A 1

worin
u einen Wert von 0 bis 8 hat, und wenn $u > 0$ ist,
E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern $u > 1$ ist, ggf. eine
Kombination davon darstellt, dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Perylimid-Rohpigment in einem flüssigen
Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer
Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum
und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr
als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahl-
körpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm
naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein besonders umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von transparenten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid-Pigmenten gemäß Formel (I), worin



u eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn $u > 0$ ist,

E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern $u > 1$ ist, ggf. eine Kombination davon darstellt.

Bei der Pigmentierung von Automobillacken, insbesondere den Metalllacken, werden Pigmente benötigt, die bei hoher Transparenz und reinem Farbton farbstärke und hochglänzende Lackierungen ergeben. Die Farbkonzentrate und die Lacke müssen niedrigviskos sein und dürfen keine Strukturviskosität zeigen. Außerdem werden sehr gute Echtheiten, insbesondere gute Wetterechtheit, verlangt.

Organische Pigmente fallen je nach Syntheseweg bei ihrer Herstellung in grobkristalliner oder feinteiliger Form an. Grobkristallin anfallende Rohpigmente müssen vor ihrer Anwendung feinverteilt werden. Solche Feinverteilungsprozesse sind beispielsweise Roll- oder Schwingmahlungen, die naß oder trocken, mit oder ohne Mahlhilfsmittel wie beispielsweise Salz, ausgeführt werden, Knetungen, Umklopungen, Umfällungen aus beispielsweise Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure (acid pasting) und Suspendieren in beispielsweise Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure (acid swelling).

Sowohl die aus einer Synthese als auch die aus einer bislang bekannten Feinverteilung feinteilig anfallenden Präpigmente können im Falle des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimids (nachstehend Perylimid genannt) nicht direkt als Pigmente eingesetzt werden, da sie bei der Aufarbeitung und vor allem bei der Trocknung sehr stark zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten neigen, was zu schlechter Dispergierbarkeit führt, die beispielsweise einen Verlust an Farbstärke bewirkt. Außerdem zeigen Perylimidpigmente eine sehr starke Neigung zur Flokkulation in Lacken. Beides führt zu anwendungstechnischen Eigenschaften, die den heutigen Ansprüchen nicht mehr genügen.

Perylimid wird als organisches Marron- bis Rotviolett pigment (C. I. Pigment Violet 29, C. I. Nr. 71129) seit langem verwendet. Auch die Eignung der halogenierten Derivate als Pigmente ist bekannt. Das Rohpigment wird entweder durch Reaktion von 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid in Alkalihydroxidschmelzen und anschließender Oxidation der gebildeten Leukoform, wie beispielsweise in EP-A-0 123 256 beschrieben, oder durch Kondensation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder ihrer Anhydride oder Carbonsäuresalze (im folgenden Persäure genannt) mit Ammoniak hergestellt, wie beispielsweise in DE-A-38 60 57 beschrieben. Die Herstellung der halogenierten Derivate wird beispielsweise in der EP-A-0 260 648 beschrieben. Zur Überführung der so erhaltenen Perylimide in eine coloristisch brauchbare Pigmentform werden folgende Verfahren beschrieben:

Die DE-A-16 19 531 beschreibt die Überführung von rohem Perylimid in ein Pigment durch Mahlung in inerten organischen Lösemitteln und Trocknung aus dem Lösemittel. Das Verfahren ist kostspielig, da es einen hohen apparativen Aufwand benötigt, außerdem muß das Lösemittel regeneriert werden.

Die DE-A-20 43 820 beschreibt ein Naßmahlverfahren in wäßrig alkalischem Medium. Die unter den angegebenen Bedingungen erhältlichen Pigmente genügen jedoch nicht mehr den heutigen Anforderungen.

Die DE-A-23 16 536 beschreibt ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Perylimidpigmenten durch Trockenmahlung des Rohpigments und anschließendem Desagglomerations- und Rekristallisationsschritt durch entweder Finish in Gegenwart von Aminen oder Amidinen oder Suspendieren des Mahlguts in Schwefelsäure (acid swelling). Die verwendeten Amine oder Amide können zu Unverträglichkeiten in manchen Anwendungen führen, so daß die Pigmente nicht universell einsetzbar sind.

Die DE-A-28 51 752 beschreibt ein mehrstufiges Verfahren zur Konditionierung von organischen Pigmenten, unter anderem wird auch Perylimid als Beispiel genannt: Es wird eine Trockenmahlung in Gegenwart von geringen Mengen Säure durchgeführt, in einem zweiten Schritt schließt sich eine Rekristallisation der während der Mahlung gebildeten Agglomerate durch einen Lösemittelfinish an. Die Trockenmahlung in Gegenwart von Säure stellt extreme Anforderungen an das Material der verwendeten Mahlaggregate, außerdem ist eine Belastung der Umwelt und des Bedienpersonals durch Staub in der Praxis kaum auszuschließen.

Die EP-A-0 039 912 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Perylimiden sowie davon abgeleitete Halogenierungsprodukte in Pigmentform, indem das Rohpigment über die Stufe des Sulfats gereinigt und feinverteilt wird, anschließend eine Trockenmahlung zur Desagglomeration und dann gegebenenfalls ein Lösemittelfinish durchgeführt wird. Es handelt sich um ein mehrstufiges Verfahren, bei dem große Mengen Schwefelsäure anfallen und entsorgt werden müssen.

Die EP-A-0 366 062 offenbart ein Verfahren zur Herstellung halogenierter Perylimide und Mischkristalle von halogenierten Perylimiden mit hoher Deckkraft.

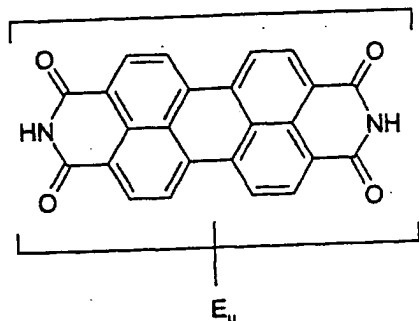
Nach DE 40 07 728 werden feinverteilte Perylimidpigmente einer Konditionierung in Gegenwart von organischen Lösemitteln unterworfen. Es handelt sich um ein zweistufiges Verfahren. Die bevorzugte Ausführungsform beschreibt die Verwendung von Carbonsäureestern, die nach dem Finish verseift und ins Abwasser abgegeben werden.

Die EP-A-0 678 559 beschreibt ein zweistufiges Verfahren zur Feinverteilung von Rohpigmenten. Zunächst wird eine Trockenmahlung durchgeführt, anschließend eine Naßmahlung. Letztere wird zur Dispergierung des agglomerierten Mahlguts benötigt. Die zweistufige Verfahrensweise führt zu erhöhten Kosten und zu langen Produktionscyclen, die Trockenmahlung ist mit den beschriebenen Nachteilen behaftet.

Es bestand das Bedürfnis, transparente Perylimid-Pigmente in einfacher, kostengünstiger und ökologisch einwandfreier Weise herzustellen.

Es wurde gefunden, daß man transparente Perylimid-Pigmente gemäß Formel (I) mit günstigen coloristischen und rheologischen Eigenschaften in einfacher und ökologisch einwandfreier Weise aus Perylimid-Rohpigmenten durch eine spezielle Perimahlung mit hoher Energiedichte herstellen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung transparenter Perylimid-Pigment der Formel (I)



worin u eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn $u > 0$ ist,

E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern $u > 1$ ist, ggf. eine Kombination davon darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Perylimid-Rohpigment in einem flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

Dabei können die Perylimid-Rohpigmente sowohl über den Weg der Reaktion von 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid in Alkalihydroxidschmelzen und anschließender Oxidation der Leukoform als auch durch Kondensation von Persäure, wie vorstehend definiert, mit Ammoniak hergestellt worden sein.

Die aus der Synthese erhältlichen grobkristallinen Perylimid-Rohpigmente oder feinkristallinen Perylimid-Präpigmente können als Pulver oder vorteilhafterweise mit oder ohne Zwischenisolierung als Suspension oder in Form eines bei der Synthese anfallenden feuchten Presskuchens ohne weitere Trocknung der Naßmahlung zugeführt werden. Es ist auch möglich, die Perylimid-Rohpigmente zu reinigen, z. B. durch eine Umkristallisation aus oder durch Ausrühren mit beispielsweise Schwefelsäure.

Die erfindungsgemäße Herstellung transparenter Perylimid-Pigmente gelingt überraschenderweise ohne eine vorherige Trockenmahlung. Für die Durchführung der erfindungsgemäßen Naßmahlung sind z. B. Rührwerkskugelmühlen geeignet, die zum diskontinuierlichen und kontinuierlichen Arbeitsablauf ausgelegt sind, mit zylinderförmigem oder hohlzylinderförmigem Mahlraum in horizontaler oder vertikaler Bauweise, und die mit einer spezifischen Leistungsdichte von über 1,0 kW pro Liter Mahlraum betrieben werden können, wobei deren Rührwerksumfangsgeschwindigkeit über 12 m/s beträgt. Durch die bauliche Ausführung wird sichergestellt, dass eine ausreichende Mahlenergie auf das Mahlgut übertragen wird. Dafür geeignete Mühlen sind beispielsweise in der DE-PS 37 16 587 beschrieben. Ist die Mahlintensität der Mühle zu gering, so werden die guten, erfindungsgemäßen Eigenschaften, insbesondere die hohe Transparenz und Farbstärke und hervorragende Coloristik der Pigmente nicht erreicht. Die pro Zeiteinheit vom Rührwerk abgegebene Energie wird als Zerkleinerungsarbeit und als Reibungsenergie in Form von Wärme auf das Mahlgut übertragen. Zur problemlosen Abführung dieser großen Wärmemenge muß durch konstruktive Vorkehrungen das Verhältnis von Mahlraum zu Mahlraumoberfläche (Kühlfläche) möglichst klein gehalten werden. Bei hohen Durchsätzen wird im Kreislauf gemahlen, und die Wärme wird überwiegend über das Mahlgut nach außen abgeführt. Als Mahlkörper dienen Kugeln aus Zirkonoxid, Zirkonmischoxid, Aluminiumoxid oder Quarz vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm; zweckmäßig werden solche mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,9 mm, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mm, verwendet.

Beim Einsatz von kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen zum Feinverteilen erfolgt die Abtrennung der Mahlkörper vom Mahlgut vorzugsweise durch Zentrifugalabscheidung, so daß die Trennvorrichtungen von den Mahlkörpern praktisch nicht berührt werden, wodurch man Verstopfungen derselben weitgehend verhindern kann. Die Rührwerkskugelmühlen werden hierbei mit hohem Mahlkörperfüllgrad betrieben. Bei den kontinuierlichen Rührwerkskugelmühlen wird der Mahlraum praktisch vollständig mit Mahlkörpern ausgefüllt.

Die Mahlung kann in einem wäßrigen, wäßig-organischen oder organischen Medium durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Mahlung ohne Zusatz von Lösemitteln im wäßig-alkalischen oder neutralen pH-Bereich durchgeführt. Die Pigmentkonzentration im Mahlgut ist abhängig von der Rheologie der Suspension. Sie sollte bei oder unter 30 Gew.-% liegen, im allgemeinen 5 bis 25 Gew.-% betragen, vorzugsweise zwischen 7,5 und 20 Gew.-% sein.

Die Mahldauer ist abhängig von den Feinheitsanforderungen für das jeweilige Anwendungsgebiet. Deshalb liegt die

Verweilzeit des Mahlguts in der Rührwerkskugelmühle je nach geforderter Feinheit im allgemeinen zwischen 5 und 60 Minuten. Sie beläuft sich normalerweise auf eine Dauer von 10 bis 45 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten.

Die Mahlung wird vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen 10 und 60°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C durchgeführt.

- 5 Als flüssiges Mahlmedium werden zweckmäßig Wasser, C₁-C₈-Alkanole, vorteilhaft mit Wasser mischbare Alkanole, wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, Alkylhexanole, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin; cyclische Alkanole wie z. B. Cyclohexanol; C₁-C₅-Dialkylketone wie z. B. Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon oder Methyläthylketon; Ether und Glykolether wie z. B. Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Ethyldiglykol, Methoxypropanol oder Methoxybutanol; aliphatische Säureamide wie z. B. Dimethylacetamid oder Dimethylformamid; cyclische Carbonsäureamide wie z. B. N-Methylpyrrolidon, Valero- und Caprolactam, heterocyclische Basen wie z. B. Pyridin, Morpholin oder Picolin; sowie Dimethylsulfoxid oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser verwendet. Besonders bevorzugt sind Wasser und Lösungen von C₁-C₆-Alkoholen in Wasser.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid in transparenter Pigmentform hergestellt, indem man von Persäure, wie vorstehend definiert, und Ammoniak ausgeht und pro Mol Persäure die mindestens 2-fach molare Menge Ammoniak und eine mindestens 3-fache Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, einsetzt, die Reaktion bei einer Temperatur von 50 bis 200°C durchführt und, vorzugsweise ohne Zwischenisolierung, das erhaltene Rohpigment in einem flüssigen Medium, wie vorstehend beschrieben, auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

- 20 Dabei kann die Persäure in trockener Form oder als Preßkuchen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird eine 5- bis 15-fache, insbesondere eine 6- bis 10-fache Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, eingesetzt. Vorzugsweise wird eine 2,5- bis 10-fach molare Menge, insbesondere 3- bis 6-fach molare Menge, Ammoniak pro Mol Persäure eingesetzt. Der Ammoniak wird vorzugsweise in wäßriger Lösung zugegeben, kann aber auch gasförmig eingeleitet werden. Die Umsetzung der Persäure mit Ammoniak erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 100 und 180°C, gegebenenfalls unter Druck. Nach Beendigung der Umsetzung wird überschüssiger Ammoniak zweckmäßigerweise abdestilliert, vorteilhaft bei Normaldruck und bis zum Erreichen von etwa 100°C am Destillationsübergang. Obwohl es vorteilhaft ist, allen überschüssigen Ammoniak vor dem Mahlprozeß zu entfernen, kann der Ammoniak auch erst später entfernt werden, beispielsweise nach dem Mahlprozeß oder erst bei der Isolierung des Pigments.

- 30 Der abdestillierte Ammoniak kann wieder für eine nächste Kondensationsreaktion eingesetzt werden. Gegebenenfalls wird vor der Naßmahlung und/oder vor der Filtration mit etwas Säure neutralisiert, um Geruchsbelästigungen auszuschließen.

- 35 Das Mahlgut kann außer der flüssigen Phase und dem Rohpigment noch Hilfsmittel, wie z. B. Tenside, Pigmentdispergatoren, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie oder eine Kombination davon enthalten.

- 40 Die Zugabe der vorstehend genannten Hilfsmittel kann in einem oder mehreren beliebigen Zeitpunkten im Verlauf des gesamten Pigmentherstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise vor der Kondensation oder vor der Naßmahlung, aber auch während der Kondensation, während der Naßmahlung, vor oder während der Isolierung, vor oder während der Trocknung oder zum trockenen Pigment (Pulver oder Granulat), auf einmal oder in mehreren Portionen. Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment, betragen.

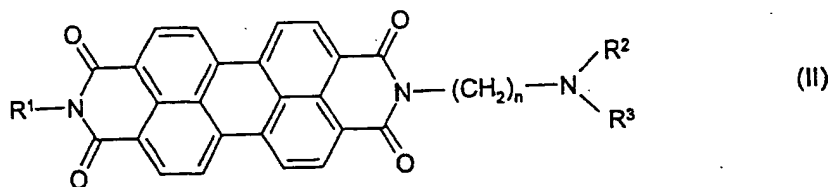
- 45 Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht. Bevorzugt sind solche Tenside oder Mischungen von Tensiden, die bei der Destillation des Ammoniaks und bei der Naßmahlung nicht schäumen.

- 50 Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisäthionate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Fettsäureamidpolyglykolethersulfate, Alkylsulfosuccinate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykolethersulfosuccinate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, z. B. Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, z. B. Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, z. B. Abietinsäure, alkalilösliche Harze, z. B. kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d. h. Alkalisalze von Harzsäuren.

- 55 Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminopolyglykolether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationaktiven Substanzen in Betracht.

- 60 Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolether, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

Als Pigmentdispergatoren können Verbindungen der allgemeinen Formel (II),

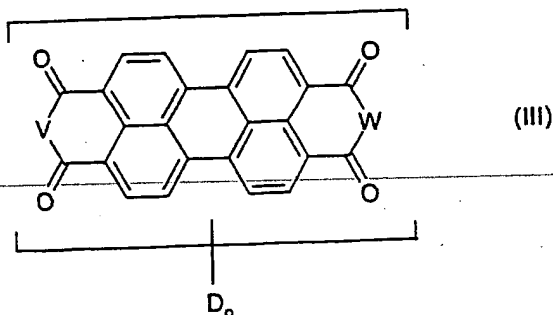


eingesetzt werden, in welcher
 R^1 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder Aminogruppe oder eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe, die durch 1 bis 4 Chlor- oder Bromatome, eine Phenyl-, Cyan-, Hydroxy-, Carbamoyl-, C_2 - C_4 -Acyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxygruppe substituiert sein kann oder perfluoriert oder teilfluoriert ist;

R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C_2 - C_4 -Acyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy sein können oder R^2 und R^3 zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und

n eine Zahl von 1 bis 6 ist;

und/oder es werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel (III)



eingesetzt, in welcher

V einen bivalenten Rest $-O-$, $>NR^4$ oder $>NR^5-Y-X^+$,

W den bivalenten Rest $>NR^5-Y-X^+$ bedeutet,

o eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn $o > 0$ ist,

D ein Chlor- oder Bromatom und, sofern $o > 1$ ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,

R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Phenylazo ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

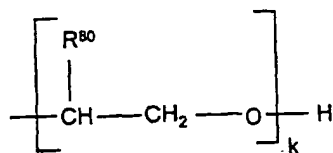
R^5 für eine C_1 - C_{18} -Alkylengruppe steht, die innerhalb der C-C-Kette durch ein Brückenglied aus der Reihe $-O-$, $-NR^6-$, $-S-$, Phenyl-, $-CO-$, $-SO_2-$ oder $-CR^7R^8-$ oder eine chemisch sinnvolle Kombination davon ein- oder mehrfach unterbrochen sein kann und in dem die Reste R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe sind, die unsubstituiert oder durch einen heterocyclischen Rest, vorzugsweise vom Imidazol- oder Piperazin-Typ, substituiert sein kann, oder R^5 für eine Phenylengruppe steht, die unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

Y^- einen der anionischen Reste $-SO_3^-$ oder $-COO^-$ bedeutet, und

X^+ die Bedeutung H^+ oder das Äquivalent

M^{m+}/m

eines Metallkations aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente hat, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, oder ein Ammoniumion $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$ definiert, wobei die Substituenten R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe aus der Reihe C_1 - C_{30} -Alkyl, C_2 - C_{30} -Alkenyl, C_5 - C_{30} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -alkyliertes Phenyl oder eine (Poly)alkylenoxygruppe

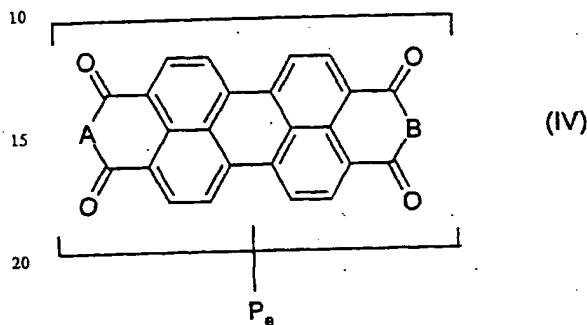


sind,

in der R^{80} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht und k eine Zahl von 1 bis 30 ist;

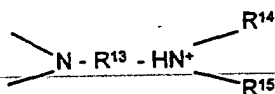
und worin als R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy und/oder Carboxy substituiert sein können;

- 5 Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält, bilden können;
 oder wobei die Substituenten R^9 und R^{10} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes
 oder wobei die Substituenten R^9 , R^{10} und R^{11} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf bis siebengliedriges aro-
 matisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind,
 bilden können;
 und/oder es werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel (IV)



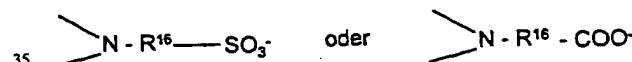
eingesetzt, in welcher

- 25 A einen kationischen bivalenten Rest der Formel



30 und

B einen anionischen bivalenten Rest der Formel

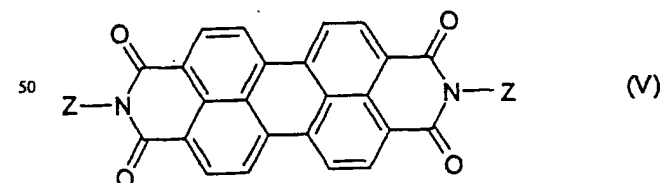


bedeutet,

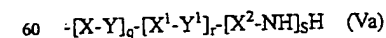
e eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn $e > 0$ ist,

P ein Chlor- oder Bromatom und, sofern $e > 1$ ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,

- 40 R^{13} für eine C_1 - C_{12} -Alkylengruppe, eine (C_6-C_{10}) -Ar(C_1-C_6)-alkylengruppe oder eine (C_6-C_{10}) -Arylengruppe steht,
 R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten C_1 - C_{20} -Al-
 kylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder
 R^{14} und R^{15} zusammen mit dem angrenzenden N-Atom ein heterocyclisches Ringsystem bilden, das ggf. noch weitere
 ringangehörige Heteroatome, N, S und/oder O enthält und an das ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, und
 45 R^{16} eine geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkylengruppe darstellt;
 und/oder es werden Verbindungen mit der allgemeinen Formel (V)



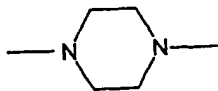
- 55 eingesetzt, in welcher die beiden Reste Z gleich oder verschieden sind und Z die Bedeutung Z^1 , Z^2 , Z^3 oder Z^4 hat, mit
 der Maßgabe, daß beide Reste Z nicht gleichzeitig Z^4 sind, wobei
 Z^1 ein Rest der Formel (Va) ist,



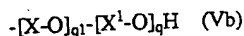
worin

X, X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und einen verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylrest oder einen C_5 - C_7 -Cycloalkylrest bedeuten, der durch 1 bis 4 C_1 - C_4 -Alkylreste, Hydroxyreste, Hydroxyalkylreste mit 1 bis 4 Kohlen-
 65 stoffatomen und/oder durch 1 bis 2 weitere C_5 - C_7 -Cycloalkylreste substituiert sein kann;

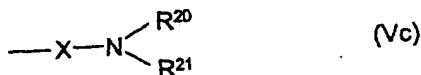
Y und Y^1 gleich oder verschieden sind und eine NH -, $-O$ -, $N(C_1-C_6\text{-alkyl})$ -Gruppe,
 oder



bedeuten;
 q eine Zahl von 1 bis 6;
 r und s unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 6, wobei r und s nicht gleichzeitig Null sind;
 und worin
 Z² ein Rest der Formel (Vb) ist,



worin
 q₁ eine Zahl von 0 bis 6;
 und worin
 Z³ ein Rest der Formel (Vc) ist,



worin
 R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C₂-C₄-Acyl oder C₁-C₄-Alkoxy sein können, oder R²⁰ und R²¹ zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und
 X die oben genannte Bedeutung hat;

und worin
 Z⁴ Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl oder C₁-C₂₀-Alkyl ist, wobei der Phenylring und die Alkylgruppe durch ein oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN, OH, C₆H₅, Carbamoyl, C₂-C₄-Acyl und C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, der Phenylring auch durch NR²⁰R²¹ substituiert sein kann, wobei R²⁰ und R²¹ die obengenannte Bedeutung haben, oder die Alkylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert ist.

Vorzugsweise wird das Pigment direkt nach der Naßmahlung isoliert. Es ist aber möglich, eine Nachbehandlung (Finish) mit Wasser und/oder einem organischen Lösemittel durchzuführen, beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 180°C. Es ist auch möglich, die nach der Mahlung vorliegenden Pigmentsuspensionen einzudampfen oder sprühtrocknen, so daß eine Filtration entfallen kann.

Die Herstellung der Perylimid-Pigmente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt im wesentlichen ohne Abfallprodukte. Die wenigen Chemikalien können weiterverarbeitet oder wieder vollständig regeneriert werden.

Es war überraschend und nicht vorhersehbar, daß die Herstellung von transparenten Perylimid-Pigmenten in dieser einfachen und technisch eleganten Weise ohne ökologische Probleme möglich ist, da nach den bekannten Verfahren die Herstellung von transparenten Perylimid-Pigmenten nur in mehrstufigen Prozessen und/oder mit erheblichen ökologischen Belastungen gelingt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Perylimid-Pigmente sind in ihren coloristischen und anwendungstechnischen Eigenschaften den nach bekannten Verfahren hergestellten Pigmenten deutlich überlegen.

Mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Perylimid-Pigmenten können Automobillacke, insbesondere Metalllacke mit hoher Pigmentkonzentration hergestellt werden. Es werden transparente und glänzende Lackierungen mit sehr guter Überlackierbarkeit und Wetterechtheit erhalten. Die Farbkonzentrate (mill bases) und die Lacke besitzen außerdem sehr gutes Fließverhalten bei hoher Pigmentkonzentration und eine hervorragende Flockungsstabilität.

Erfindungsgemäß hergestellte Perylimid-Pigmente eignen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen natürlichen oder synthetischen organischen Materialien, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, z. B. Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massungen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungs- und Zweckzweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmente als Blends oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein.

Mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmenten können die technisch gängigen Einbrennlacke aus der Klasse der Alkyd-Melamin-Harzlacke, Acryl-Melamin-Harzlacke, Polyesterlacke, Highsolidacrylharz-lacke, wäßrige Lacke auf Polyurethanbasis sowie Zweikomponentenlacke auf Basis polyisocyanatvernetzbarer Acrylharze und insbesondere Automobil-Metallic-Lacke pigmentiert werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und

Entwicklern, wie z. B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkapselte Isocyanate, Bisacrylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wäßriger und nicht-wäßriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die subtraktive als auch für die additive Farberzeugung, geeignet.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat, ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwäßrigen Dispersion (HS) sowie ein wäßriger Lack auf Polyurethan-basis (PUR) ausgewählt.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55986. Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (mill base-Rheologie) wurde anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet:

- 5 dünnflüssig
- 4 flüssig
- 3 dickflüssig
- 2 leicht gestockt
- 1 gestockt

Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt. Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt. Die Bestimmung der Lösemittlechtheit erfolgte nach DIN 55976. Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53221. In den nachstehenden Beispielen beziehen sich Teile jeweils auf Gewichtsteile und Prozente jeweils auf Gewichtsprozente der so beschriebenen Substanzen.

Beispiel 1

In einem Druckrührgefäß werden 1000 Teile Wasser vorgelegt und unter Rühren 100 Teile Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 60,5 Teile einer 25%igen wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben. Es wird auf 150°C erhitzt und 5 Stunden bei 150°C unter Druck gerührt. Nach dem Abkühlen wird durch eine Wasserdampfdestillation der Ammoniak entfernt. Dann wird Wasser abdestilliert, bis die Suspension gerade noch rührbar ist. Mit 10%iger wäßriger Natronlauge wird pH 12,1 eingestellt. Man erhält 1131 Teile Rohpigmentsuspension 8,8%ig.

Beispiel 1a

Zu 200,8 Teilen einer Rohpigmentsuspension 8,8%ig, hergestellt gemäß Beispiel 1, werden 9,6 Teile eines Kondensationsproduktes auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin 18,4%ig zugegeben. Mit 10%iger wäßriger Natronlauge wird pH 12,1 eingestellt. 100,9 Teile dieser Suspension werden mit 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3–0,4 mm als Mahlkörper in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 12,1 m/s und einer Leistungsdichte von 1,3 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt. Die Mahlung wird mit weiteren 97,5 Teilen dieser Suspension und 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen nochmals durchgeführt. Die von den Perlen getrennten Mahlgüter werden vereinigt, mit wäßriger Salzsäure 10%ig wird pH 1,9 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält 16,6 Teile Pigment. Im PUR-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4–5 bewertet. Die Metalllackierung ist farbstarke und farbtief.

Beispiel 1b

94,1 Teile einer Rohpigmentsuspension 8,8%ig, hergestellt gemäß Beispiel 1a, werden mit 360 Teilen Zirkonmisch-oxidperlen von Durchmesser 0,3–0,4 mm als Mahlkörper in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s und einer Leistungsdichte von 3,1 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt. Die Mahlung wird mit weiteren 91,7 Teilen der Rohpigmentsuspension und 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen nochmals durchgeführt.

Die beiden von den Perlen abgetrennten Mahlgüter werden vereinigt, mit wäßriger Salzsäure 10%ig wird pH 1,9 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 14 Teile Pigment.

Im PE-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 57. Die Metalllackierung ist farbstarke und farbtief.

Beispiel 1c

Zu 201,7 Teilen einer Rohpigmentsuspension 8,8%ig, hergestellt gemäß Beispiel 1a, werden 1,8 Teile Pigmentdispersator der allgemeinen Formel (III), wobei in den bivalenten Resten V und W dieser Formel R⁵ je eine Ethylengruppe, Y⁻ den Rest -CO₂⁻, X⁺ ein Proton bedeutet und o die Zahl 0 ist, zugegeben. Mit 10%iger wäßriger Natronlauge wird pH 12,0 eingestellt. 108,2 Teile dieser Suspension werden mit 360 Teilen Zirkonmischoxidperlen von Durchmesser 0,3–0,4 mm als Mahlkörper in eine Rührwerkskugelmühle (Hersteller: Draiswerke GmbH, Mannheim) gefüllt und 15 Minuten lang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 15,7 m/s und einer Leistungsdichte von 3,1 kW/l Mahlraum bei 20°C gemahlen. Danach werden die Mahlkörper durch Sieben vom Mahlgut abgetrennt. Die Mahlung wird mit weiteren 92,3 Teilen dieser Suspension nochmals durchgeführt.

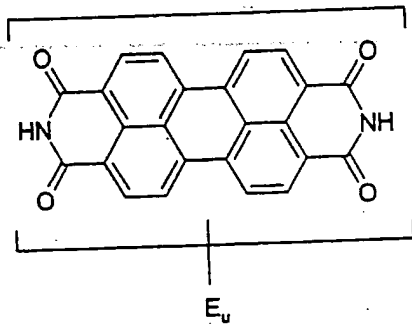
Die beiden von den Perlen getrennten Mahlgüter werden vereinigt, mit wäßriger Salzsäure 10%ig wird pH 1,9 eingestellt, dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 18,1 Teile Pigment.

Im PUR-Lack werden rotviolette, transparente und farbstarke Lackierungen erhalten. Die Rheologie wird mit 4–5 bewertet. Die Metalllackierung ist farbstarke und farbtief.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung transparenter Perylimid-Pigmente der Formel (I)



worin

u eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn $u > 0$ ist,

E ein Chlor- oder Bromatom und, sofern $u > 1$ ist, ggf. eine Kombination davon darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Perylimid-Rohpigment in einem flüssigen Medium auf einer Rührwerkskugelmühle, die mit einer Leistungsdichte von mehr als 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von mehr als 12 m/s betrieben wird, unter der Einwirkung von Mahlkörpern vom Durchmesser gleich oder kleiner als 0,9 mm naßvermahlt und das erhaltene Pigment isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Perylimid-Rohpigment durch Verschmelzen von 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid mit einem Alkalihydroxid und Oxidation der Leukoform, oder durch Kondensation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure(salz) oder -carbonsäureanhydrid mit Ammoniak hergestellt worden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Naßmahlung in einem wäßrigen alkalischen oder neutralen pH-Bereich durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweildauer des Mahlguts in der Rührwerkskugelmühle 5 bis 60 Minuten, bevorzugt 10 bis 45 Minuten, beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure(salz) oder -carbonsäureanhydrid (Persäure) mit einer mindestens 2-fach molaren Menge Ammoniak und einer mindestens 3-fachen Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, bei einer Temperatur von 50 bis 200°C umsetzt und das erhaltene Rohpigment gemäß Anspruch 1 naßvermahlt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine 3- bis 6-fach molare Menge Ammoniak pro Mol Persäure eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine 5- bis 15-fache Gewichtsmenge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Persäure, eingesetzt wird.

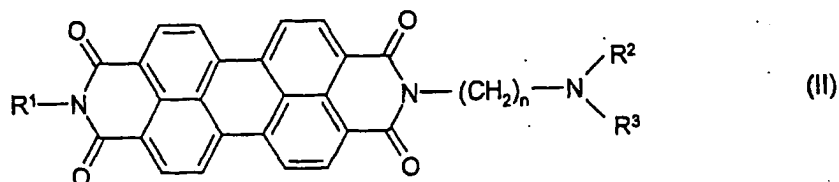
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Naßmahlung überschüssiger Ammoniak abdestilliert wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohpigmentsuspension ohne Zwischenisolierung der Naßmahlung zugeführt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor oder während der Rohpigmentsynthese, vor oder während der Naßmahlung, vor oder während der Isolierung oder Trocknung des Pigments, oder zum trockenen Pigment, oder an mehreren der genannten Zeitpunkte, ein Hilfsmittel aus der Gruppe der Tenside, Pigmentdispergatoren, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Entschäumer, Antistaubmittel, Extruder, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, oder eine Kombination davon, zugegeben wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfsmittel in einer Gesamtmenge von 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rohpigments, zugegeben werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigmentdispergatoren Verbindungen der Formel (II)

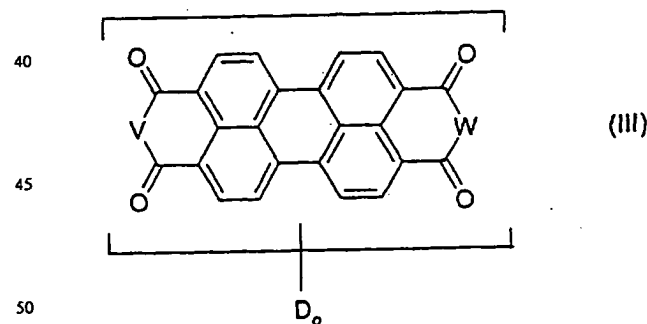


eingesetzt werden, in welcher

R¹ ein Wasserstoffatom, eine Hydroxy- oder Aminogruppe oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe, die durch 1 bis 4 Chlor- oder Bromatome, eine Phenyl-, Cyan-, Hydroxy-, Carbamoyl-, C₂-C₄-Acyl- oder C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann oder perfluoriert oder teilfluoriert ist;

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C₂-C₄-Acyl oder C₁-C₄-Alkoxy sein können oder R² und R³ zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und

n eine Zahl von 1 bis 6 ist; und/oder Verbindungen mit der allgemeinen Formel (III)



eingesetzt werden, in welcher

V einen bivalenten Rest -O-, >NR⁴ oder >NR⁵-Y⁻X⁺,

W den bivalenten Rest >NR⁵-Y⁻X⁺ bedeutet,

o eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn o > 0 ist,

D ein Chlor- oder Bromatom und, sofern o > 1 ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,

R⁴ für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenylazo ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

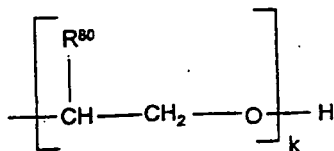
R⁵ für eine C₁-C₁₈-Alkylengruppe steht, die innerhalb der C-C-Kette durch ein Brückenglied aus der Reihe -O-, -NR⁶-, -S-, Phenyl-, -CO-, -SO₂- oder -CR⁷R⁸- oder eine chemisch sinnvolle Kombination davon ein- oder mehrfach unterbrochen sein kann und in dem die Reste R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe sind, die unsubstituiert oder durch einen heterocyclischen Rest, vorzugsweise vom Imidazol- oder Piperazin-Typ, substituiert sein kann, oder R⁵ für eine Phenylengruppe steht, die unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

Y⁻ einen der anionischen Reste -SO₃⁻ oder -COO⁻ bedeutet, und

X⁺ die Bedeutung H⁺ oder das Äquivalent

M^{m+}/m

eines Metallkations aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente hat, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, oder ein Ammoniumion $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$ definiert, wobei die Substituenten R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe aus der Reihe C_1 - C_{30} -Alkyl, C_2 - C_{30} -Alkenyl, C_5 - C_{30} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -alkyliertes Phenyl oder eine (Poly)alkylenoxygruppe



sind,

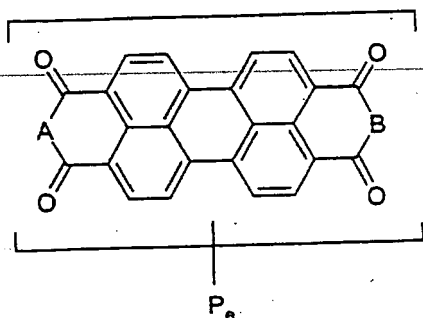
in der R^{80} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht und k eine Zahl von 1 bis 30 ist;

und worin als R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy und/oder Carboxy substituiert sein können;

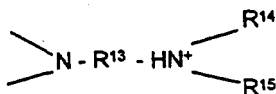
oder wobei die Substituenten R^9 und R^{10} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält, bilden können;

oder wobei die Substituenten R^9 , R^{10} und R^{11} zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können;

und/oder Verbindungen mit der allgemeinen Formel (IV)



eingesetzt werden, in welcher
A einen kationischen bivalenten Rest der Formel



und

B einen anionischen bivalenten Rest der Formel



bedeutet,

e eine Zahl von 0 bis 8 ist, und wenn $e > 0$ ist,

P_e ein Chlor- oder Bromatom und, sofern $e > 1$ ist, ggf. eine Kombination davon darstellt,

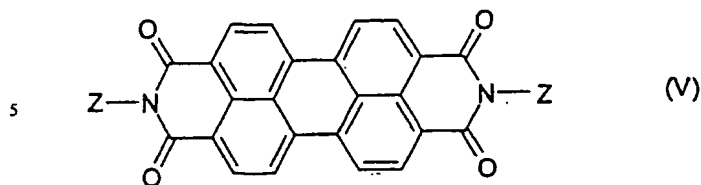
R^{13} für eine C_1 - C_{12} -Alkylengruppe, eine (C_6-C_{10}) -Ar(C_1-C_6)-alkylengruppe oder eine (C_6-C_{10}) -Arylengruppe steht, R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten C_1 - C_{20} -Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder

R^{14} und R^{15} zusammen mit dem angrenzenden N-Atom ein heterocyclisches Ringsystem bilden, das ggf. noch weitere ringangehörige Heteroatome, N, O und/oder S enthält und an das ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind,

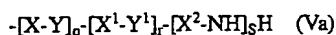
und

R^{16} eine geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkylengruppe darstellt;

und/oder Verbindungen mit der allgemeinen Formel (V)



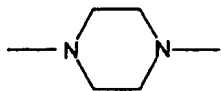
10 eingesetzt werden, in welcher die beiden Reste Z gleich oder verschieden sind und Z die Bedeutung Z^1 , Z^2 , Z^3 oder Z^4 hat, mit der Maßgabe, daß beide Reste Z nicht gleichzeitig Z^4 sind, wobei Z^1 ein Rest der Formel (Va) ist,



worin

X, X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und einen verzweigten oder unverzweigten C_2 - C_6 -Alkylrest oder einen C_5 - C_7 -Cycloalkylrest bedeuten, der durch 1 bis 4 C_1 - C_4 -Alkylreste, Hydroxyreste, Hydroxyalkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder durch 1 bis 2 weitere C_5 - C_7 -Cycloalkylreste substituiert sein kann;

20 Y und Y^1 gleich oder verschieden sind und eine NH-, -O-, N(C_1 - C_6 -alkyl)-Gruppe, oder

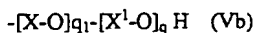


bedeuten;

q eine Zahl von 1 bis 6;

30 r und s unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 6, wobei r und s nicht gleichzeitig Null sind; und worin

Z^2 ein Rest der Formel (Vb) ist,

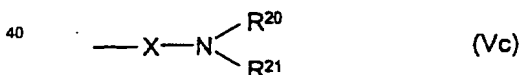


worin

q1 eine Zahl von 0 bis 6;

und worin

Z^3 ein Rest der Formel (Vc) ist,



worin

45 R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte Alkenylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, C_2 - C_4 -Acyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy sein können, oder

R^{20} und R^{21} zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom im Ring enthält; und

50 X die oben genannte Bedeutung hat;

und worin

Z^4 Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl oder C_1 - C_{20} -Alkyl ist, wobei der Phenylring und die Alkylgruppe durch ein oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN, OH, C_6H_5 , Carbamoyl, C_2 - C_4 -Acyl und C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein können, der Phenylring auch durch

55 $NR^{20}R^{21}$ substituiert sein kann, wobei R^{20} und R^{21} die oben genannte Bedeutung haben, oder die Alkylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert ist.

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man solche anionenaktive, kationenaktive oder nichtionogenen Tenside einsetzt, die bei der Destillation des Ammoniaks und bei der Naßmahlung nicht schäumen.

60 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Tenside Fettsäuretauride, Harzseifen, Ammoniumsalze von Fettaminen oder ein Kondensationsprodukt von Cyanurchlorid, Taurin, N,N-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin einsetzt.

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.